スピン系の二次の相転移について

鈴　木　増　雄（東大理）

〔1月18日受理〕

Landau[1]と Lifshitz[1]は、二次の相転移の現象論を展開し、Ginzburg[1]とVonsovskii[1]は、その理論を強磁性体に於けるCurie 点近くの現象に応用した。彼らの結果は、単純な分子場近似の結果と、本質的に同じである。しかし、最近の実験データは、その理論と合わない。Ni[2,3]や Fe[3]の帯磁率 $\chi^{-1} = a(T-T_C)^{\gamma}$ と置くと、$\gamma \cong 4/3$ となり、三次元Heisenberg model にに対する級数展開から、Padé の方法で予想した値と一致する。[4,11]　又、EuS[5]の自発磁化M_S は、$M_S = b(T_C - T)^{\frac{1}{3}}$ となることが、実験的に示されている。反強磁性の例としては、MnF_2があり、そのsublatticeの自発磁化は$M_S \propto (T_C - T)^{\frac{1}{3}}$となる。

これらの事実を説明しようとする一つの試みを、ここに述べたい。まず、磁場Hがある時の熱力学的ポテンシャルΦを磁化Mで展開出来ると仮定して、その展開係数をミクロに求める公式を作る。次に、その表式を用いて、どのような条件の下で、実験事実が、うまく説明出来るかを論じて見たい。

(i)さて、転移点近くで、熱力学的ポテンシャルΦをMの級数で展開出来るとしよう；

$$\Phi(T.M) = A_0 + AM^2 + BM^4 + CM^6 + \cdots - HM \tag{1}$$

展開係数$A_0, A, B, C \cdots$ を generalized cumulants[6]を用いて表わす公式を作ろう。

$\mathcal{H}_0$を磁場Hの無い時のスピン系のHamiltonianとし、total spin のZ－成分を$S = \sum_i S_{iz}$ としよう。そして、Bohr magneton を単位にとると、

$$\Phi = -kT \log T_r\, e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)} \tag{2}$$

$$M \equiv < S >_{H} = \frac{T_r \, S \, e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)}}{T_r \, e^{-\beta(\mathcal{H}_0 - S \cdot H)}} \tag{3}$$

Curie point以下では、ΦやMは、Hの函数として、H＝0で、singularな函数である。それで、事情は複雑である。そこで、まず、Curie pointより上での表式を求めることにする。その温度領域では、ΦやMは形式的に、Hの級数に展開出来る。(2)と(3)より、

$$\Phi = -kT \log T_r \, e^{-\beta \mathcal{H}_0} - kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n H^n}{n\,!} < S^{(n)} >_{c} \tag{4}$$

ここで、generalized cumulantは、

$$< S^{(n)} >_{c} = \int_0^{\beta} dt_1 \cdots\cdots \int_0^{\beta} dt_n < O \, S(t_1) \cdots \, S(t_n) >_{c}$$

$$= n\,! \int_0^{\beta} dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \cdots \int_0^{t_{n-1}} dt_n < S(t_1) \cdots S(t_n) >_{c} ,$$

$$S(t) = e^{t\mathcal{H}_0} \, S \, e^{-t\mathcal{H}_0} ,$$

$<\cdots>_{c}$はordinary cumulant.

Curie pointより上では、Hamiltonianの対称性から、容易に、すべてのnに対して、$< S^{(2n+1)} >_{c} = 0$ が示される。それ故、Mは、

$$M = kT \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H^{2n-1}}{(2n-1)\,!} < S^{(2n)} >_{c} \tag{5}$$

となる。この式から、形式的に、HをMの級数として、解くことが出来る。計算の結果は、

$$H = a_1 M + a_3 M^3 + a_5 M^5 + \cdots\cdots \tag{6}$$

として、

$$a_1 = \beta \frac{1}{< S^{(2)} >_{c}} \quad , \qquad \beta = \frac{1}{kT} \quad ,$$

$$a_3 = -\frac{\beta^3}{3!}\frac{\langle S^{(4)}\rangle_c}{\langle S^{(2)}\rangle_c^4},$$

$$a_5 = -\frac{\beta^5}{5!}\left[\frac{\langle S^{(6)}\rangle_c}{\langle S^{(2)}\rangle_c^6} - 10\times\frac{\langle S^{(4)}\rangle_c^2}{\langle S^{(2)}\rangle_c^7}\right]$$

$$a_7 = -\frac{\beta^7}{7!}\left[\frac{\langle S^{(8)}\rangle_c}{\langle S^{(2)}\rangle_c^8} - 56\times\frac{\langle S^{(6)}\rangle_c\langle S^{(4)}\rangle_c}{\langle S^{(2)}\rangle_c^9} + \right.$$

$$\left. + 280\times\frac{\langle S^{(4)}\rangle_c^3}{\langle S^{(2)}\rangle_c^{10}}\right] \tag{7}$$

一方、現象論的に、$\frac{\partial \Phi}{\partial M} = 0$ より、

$$H = 2AM + 4BM^3 + 6CM^5 + \cdots\cdots \tag{8}$$

(8)を(6)と比較して、展開係数A,B,C,…に対する公式が得られる；

$$A = \frac{a_1}{2} = \frac{\beta}{2}\frac{1}{\langle S^{(2)}\rangle_c},$$

$$B = \frac{a_3}{4} = -\frac{\beta^3}{4!}\frac{\langle S^{(4)}\rangle_c}{\langle S^{(2)}\rangle_c^4},$$

$$C = \frac{a_5}{6}, \quad D = \frac{a_7}{8}; \tag{9}$$

このようにして、熱力学的ポテンシャルに対するミクロな表式が得られた。これらは、Curie 点近くでのsingularityを議論するのに役立つであろう。

帯磁率は(6)式より、higher termを省略して、

$$\chi = \frac{1}{a_1} = \frac{1}{2A} = kT\langle S^{(2)}\rangle_c \tag{10}$$

これは良く知られた公式である。又Curie point T_cは $A(T_c) = 0$ によつ

て定義される。依つて、(9)より、2次のcumulant $\langle S^{(2)}\rangle_c$ は、T_c で発散する。(10) より、χ も同じsingularityを示す。(7)と(9)の表式を用いて、A,B,C,… のsingularityの様子を議論して見よう。簡単の為に、T_c の近くで、各次数のcumulantが次のようなorder の singularity を持つと仮定しよう。

$$\langle S^{(2n)}\rangle_c = 0\,(t^{-\alpha_{2n}}) \quad , \quad t = |\,T - T_c\,|\,.$$

そうすると、(7)、(9)より

$$A = 0\,(t^{\alpha_2})\,,$$

$$B = 0\,(t^{4\alpha_2 - \alpha_4})\,,$$

$$C = 0\,(t^{6\alpha_2 - \alpha_6}) + 0\,(t^{7\alpha_2 - 2\alpha_4})\,,$$

$$D = 0\,(t^{8\alpha_2 - \alpha_8}) + 0\,(t^{9\alpha_2 - \alpha_4 - \alpha_6}) + 0\,(t^{10\alpha_2 - 3\alpha_4})\,,$$

$$-------- \qquad (11)$$

C以後は、いくつかの項の和から、なつており、それぞれの項を切りはなして考えると、B,C,D,…と後のものほど、強いsingularityを持つた項が現れることがわかる。

一方、T_cの近くで、ΦがMの級数として、展開出来るという前提の下に、理論を展開する以上、係数A,B,C, … は、T_cで発散しないという要請を置くのは自然である。そこで、(11)で、A,B,C,…が皆、有限であるとして、しかも、C,D, …の中の各項が、そのsingularityについて、互にcancelしないとして、それぞれの各項が有限と仮定すると、例えば、term $0\,(t^{7\alpha_2 - 2\alpha_4}) =$ finiteより $7\alpha_2 \geqq 2\alpha_4$ となり、$4\alpha_2 - \alpha_4 > 0$ となつて、$B\,(T_c) = 0$ となる。しかし、同様の事をくり返すと、$C\,(T_c) = 0$, $D\,(T_c) = 0$,… となつてしまい、physicalに変な事になる。以上の事から、C以後では、その中の一つ一つの項は、発散していて、全体として、それらのsingularityはcancelし合い、B,C, …は、一般には、T_cで零にならず、有限の値を持つのであろう。しかし、ここで注意すべきことは、cumulant $\langle S^{(2)}\rangle_c$ と

$<S^{(4)}>_C$ のsingularityの具合によつては、Bはcurie point で零になり得るということである。即ち、$\alpha_4 < 4\alpha_2$ ならば、$B(T_C)=0$ である。更に、$\alpha_4 < 3\alpha_2$ ならば、Bの term は、Aの termに較らべて、無視することが出来る。

(ii) $B(T_C)=0$,更に、Bの termがAの term に較らべて、無視出来ると仮定すると、どういう結論が得られるか。

$C(T_C) \neq 0$とする。($C(T_C)=0$;の case もあり得る。同様の議論が可能)安定性の条件より、$C(T_C) > 0$。まず、$B(T_C)=0$ということを用いると、(8)より、critical maguetisation $M(T_C)$ は、

$$6C(T_C)\ M^5(T_C) = H \quad ,$$

$$\therefore \quad M(T_C) \propto H^{\delta}, \quad \delta = \frac{1}{5} = 0.200 \quad .$$

$$(\text{Cf. } \delta = \frac{1}{3} = 0.333 \quad \text{by Landau's theory})$$

Weiss と Forrer のニッケルに関する実験データを、最近、Fisher と Kouvel[2)] が、整理し直した。それによると、$\delta=0.237$. この値は、Landau のよりも、新しい値に近い。本当に $\delta=\frac{1}{5}$ になるかどうかを、もつと実験で確かめてみたら面白いと思う。更に又、curie 点近くで、$H/M - M^2$ curve が、linear でなく、parabolic になつている。この事実も、定性的には、$B(T_C)=0$ ということによつて説明出来る。

次に、自発磁化を議論するには、Curie 点以下での係数A,B,C,…… の性質を調べなければならない。その領域では、(7)のようなミクロな表式を求めるのは、難かしい。それでも、Curie 点より上で、磁場のある時の熱力学的ポテンシヤルの性質が、全べてわかつていれば、即ち、全べての次数の cumulant がわかれば、Curie 点以下での熱力学的な性質を全べて、予言出来るという可能性がある。Landauの理論は、その種の最も単純なmodel である。彼の理論では、熱力学的ポテンシヤルは、Curie 点で、singularity を持たない。この条件は、非常に強いものであつて、結果は分子場理論と同じになつてしまう。しかし、一般に、転移点のところで、熱力学的ポテンシヤルは、Onsager の厳密解の例に見られるように、singularityを持つであろう。そこで更に、Curie 点の上と下を結ぶ原理として、次の要請を置く。Curie 点以下の熱力学的ポテンシャルは、T_cより上での熱力学的ポテンシャルを、温度複素平面[7]に拡張し、それを解析接続したもの、即ち、branchの一つと考えることが出来る。したがつて、係数A, B, Cは、上と下で、同じ解析的性質を持つはずである。依つて、少なくとも係数のsingularityのorder はT_cの上と下で、同じである。そこで、T_cの近くで、次のように置くことが出来る。

$$A=a_{\pm}t^{\gamma}, \qquad M_S=b\,t^{\beta}, \qquad \left(\begin{array}{ll} a_{+}>0 & \text{above } T_c \\ a_{-}<0 & \text{below } T_c \end{array}\right) \tag{12}$$

$$\therefore \quad \chi=\frac{1}{2A}=\frac{1}{2a_{+}}t^{-\gamma} \quad \text{above } T_c . \tag{13}$$

T_c以下では、(8)で$H=0$ とおいて、BM^3 term と他のhigher term を無視すると、

$$2AM_S+6CM_S^5=0 .$$

$$\therefore \quad M_S^4=-\frac{A}{3C}=-\frac{a_{-}t^{\gamma}}{3C(T_c)} .$$

故に、 $4\beta=\gamma$ (14)

この関係は、三次元Ising model や Heisenberg model に関する Padé の結果から、Marshallが、予想していたものである。[8]

一方、帯磁率χ、自発磁化M_S，比熱Cのsingularityに関して、もう一つ熱力学的な関係が期待される。最初、Essam と Fisher[9] が、単純なmodelから、$\alpha+2\beta+\gamma=2$ $(C=Ct^{-2})$を導いた。後に、Rushbooke[10] は、次の熱力学的関係式から、不等式$\alpha+2\beta+\gamma\geqq 2$ を証明した；

$$C_H-C_M=T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2\Big/\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T^2 .$$

更にもし、ここで、C_MのsiugularityがC_Hの最も高い次数のsiugularityを完全にはcancelしないと仮定するならば、次の等式が得られる；

$$\alpha+2\beta+\gamma=2 \tag{15}$$

そうすると、(14) と(15) より、α,β,γ の中の一つがわかれば、他の二つは、求まることになる。例えば、もし、比熱Cが対数発散(これは$\alpha=0$ に対応する)をすると仮定するならば、$\beta=1/3$, $\gamma=4/3$ が得られる。これは最近の実験と良く合う。又、三次元Heisenberg modelに於いては、Padéの結果から、$\gamma=4/3$ が相当良く成り立つている。[4,11] α,βの値は、まだそれほど確かには決められていないようである。しかし、上の二つの関係式 (14)(15) を用いると、$\beta=1/3$, $\alpha=0$ (対数発) が結論される。更に、三次元Ising modelでは、同じくPadéの方法によつて、$\gamma=5/4$ が確立されている。そうすると、$\beta=5/16$ (Padé の結果もこれに非常に近い!)[12],
$\alpha=1/8$(これは、まだ、Padéでは確かめられていない。Padéでは、
$0\leqq\alpha\leqq1/4$)。
$\alpha=1/8$ という結果は注意すべき事である。
(15) 式を一歩譲つて、不等式とすれば、$\alpha\geqq1/8$。いずれにしても、比熱は対数発散をしない。もし、他の方法によつて、三次元Ising modelでも、比熱が対数発散をすることが、厳密に証明されれば、Padéの結果が間違つていることになる!二次元のIsing modelでは、$14\beta=\gamma$ ($\beta=1/8$, $\gamma=7/4$).
この場合は、Hamiltonianと二次元という特殊性によつて、(1)式の中で、M^{16} 以下のtermは、皆、T_c で0になり、その結果として、$14\beta=\gamma$ が得られるのであると、現象論からは、理解される。

一般に、他の二次の相転移でも、上の議論と同じように、熱力学的ポテンシャルのorder parameter に関する四次の項が(或いはもつとhigher termまで)転移点で、零になることがあるのかもしれない。gas-liquid transitionでも、そういう事情にあると思われる。

最後に、絶えず、御指導を下さり励げまして下さつた久保先生に、感謝致します。又、有益なdiscussion をして下さつた三宅さん、金さん、Springerさん、その他の人達に感謝致します。

鈴木増雄

Reference

1. K.P.Belov.Magnetic Transitions. (Consultants Bureau, New York,1961) Chapter 1,2 and 3.
2. J.S.Kouvel and M.E.Fisher, (to be published in the Phys.Rev.)
3. B.Jacrot,Int.Conf.Thermo.and Statis Mechanics,Aachen, June 15, 1964.
4. C.Domb and M.F. Sykes, Phys.Rev. 128 (1962) 168
5. G.B.Benedek,Int.Conf. on Magnetism,Nottingham UK. September 9,1964.
6. R.Kubo,J.Phys.Soc.Japan 17 (1962) 1100.
7. H.Takahashi,private communication.
8. W.Marshall,Proc.8th,Int. Conf. Low Temperature Physics
9. J.W.Essam and M.E.Fisher,J.Chem.Phys. 38 (1963) 802.
10. G.S.Rushbrooke,J.Chem Phys. 39 (1963) 842
11. G.A.Baker,Jr.,Phys.Rev. 129 (1963) 99.
12. M.E.Fisher,J.Math.Phys., 4 (1963) 278.